Ueber die

Einwirkung des Schwefels auf organische Verbindungen bei hoher Temperatur

von

ALBERT L. SMITH.

Ueber die

Einwirkung des Schwefels auf organische Verbindungen bei hoher Temperatur

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN ANGEFÜGTEN THESEN

AM 10. JULI 1890

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

VON

ALBERT L. SMITH

AUS CLEVELAND O., V. S. A.

OPPONENTEN:

HERR A. W. ANTHONY, A. M.

„ F. E. E. HAMILTON, STUD. PHIL.

„ E. N. SNYDER, CAND. PHIL.

BERLIN 1890.

BUCHDRUCKEREI VON TROWITZSCH & SOHN.

LEIPZIGER STRAßSE No. 13?.

Seinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Uebersicht.

Historischer Theil.

Erste Versuche.

Seite

Einwirkung des Schwefels auf Talg und Oele 1

I. Primäre Amine.

Einwirkung des Schwefels auf

1. Anilin 2
2. p-Toluidin: Thiotoluidin 4
   Dehydrothiotoluidin 4
   Primulinbase 8
3. o-Toluidin 9
4. Amido-m-Xylol 9
5. Amido-p-Xylol 10
6. ψ-Cumidin 10

II. Anilide Naphtalide u. s. w.

Einwirkung des Schwefels auf

1. Benzanilid 11
2. Formanilid 12
3. Acetanilid 12
4. Propenylanilid 13
5. Quintenylanilid 13
6. α-Naphtylbenzamid 13
7. α-Naphtylformamid 14
8. α-Naphtylacetamid 14
9. β-Naphtylbenzamid 15
10. β-Naphtylacetamid 15
11. o-Benztoluid 16
12. Einwirkung des Schwefels auf p-Phenylendiamin 16

III. Secundäre Amine.

Einwirkung des Schwefels auf — Seite

1. Diphenylamin 17
   a. Lauth'sches Violett 22
   b. Methylenblau 23
2. β-Dinaphtylamin 26
3. Monomethylanilin 27

IV. Tertiäre Amine.

Einwirkung des Schwefels auf

1. Dimethylanilin 28
2. Diaethylanilin 29
3. Methyldiphenylamin 30
4. Acetyldiphenylamin 30

V.

Einwirkung des Schwefels auf

1. Phenole 30
2. Salze aromatischer Säure 31
3. Chinaldin 33
4. Phenylhydrazin 33

Experimenteller Theil.

Ausgangsmaterial: Phenyl-β-Naphtylamin 34
Einwirkung von Schwefel auf Phenyl-β-Naphtylamin 35
Einwirkung von Jodmethyl auf Thiophenyl-β-Naphtylamin 38
Einwirkung von Essigsaureanhydrid auf Thiophenyl-β-Naphtylamin . 40
Einwirkung von Benzoylchlorid auf Thiophenyl-β-Naphtylamin . . 41
Einwirkung von Salpetersäure auf Thiophenyl-β-Naphtylamin . . . 41
Einwirkung von Pikrinsäure auf Thiophenyl-β-Naphtylamin . . . 43

Historischer Theil.

Die Einwirkung des Schwefels auf organische Verbindungen wurde zuerst von Reimsch [1]) beobachtet. Er bemerkte, dass Rindertalg mit Schwefel erhitzt Schwefelwasserstoff entwickelte, und empfahl diese Methode zur Darstellung desselben. Andere dabei entstehende Producte wurden nicht untersucht.

Durch die Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Aceton bekam Zeise [2]) Thakceton, Akcethin, Melathin und Therythrin; Körper, deren Eigenschaften beschrieben sind, ohne dass es gelang, ihre Zusammensetzung zu ermitteln.

Fünf Jahre später hat Anderson [3]) durch Destilliren von Leinöl und Schwefel eine dem Schwefelallyl analoge Verbindung erhalten.

Das Platinsalz nähert sich der Formel

$$C_3 H_3 S_2 + PtS$$

---

[1]) J. pr. Ch. 13 (1838) 142.

[2]) Ann. 47 (1842) 24.

[3]) Ann. 64 (1847) 378.

I. Primäre Amine.

Schwefel und Anilin.

Erst nach 22 Jahren wurde die Wirkung des Schwefels auf organische Substanzen Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Merz und Weith [1]) erwähnen, dass auf siedendes Anilin freier Schwefel unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwickelung und Bildung einer schwefelhaltigen Base einwirkt.

„Acetanilid, Rosanilin, Naphtalin, Stearinsäure, Glycerin u. s. w. entwickeln mehr oder weniger lebhaft, zum Theil massenhaft Schwefelwasserstoff.“ [2])

Einige Monate später veröffentlichten dieselben Forscher die schöne Arbeit über Thioanilin und Thiotoluidin. [3])

Da diese den ersten sicher constatirten Fall einer direkten Schwefelung organischer Substanzen bildet, verdient sie eine nähere Beschreibung.

1 Mol. Schwefel wird mit etwa 2 Mol. Anilin auf 150 bis 160 ° im Oelbad erhitzt, nachdem der Schwefel sich aufgelöst hat, wird, unter jeweiligem heftigen Schütteln, Bleiglätte bis zum Ueberschuss langsam eingetragen.

Sobald das Schäumen unterbleibt, ist genug Bleiglätte zugesetzt. Nach einiger Zeit lässt man erkalten, zerdrückt die schwarze Masse und erschöpft sie mit siedendem Alkohol. Der Weingeist wird abdestillirt, rückständiges Anilin mit Wasser weggekocht, in verdünnter Salzsäure aufgelöst und auf dem Wasserbad eingetrocknet. Das Chlorhydrat wird in Aether-Weingeist gelöst, durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, abfiltrirt, ausgewaschen und scharf abgepresst.

---

[1]) Ber. 2 (1869) 341.
[2]) Zeit. für Ch. 1869. 587.
[3]) Ber. 4 (1871) 384.

Die Base wird aus einer Lösung des Sulfats durch ein Alkali gefällt.

Behufs völliger Reinigung wurde dieselbe in das Chlorhydrat übergeführt und aus dieser leicht zu reinigenden Verbindung wiederum abgeschieden.

Die Analyse führte zur Formel $C_{12}H_{12}N_2S$ und die Wirkung entspricht der Gleichung

$$2\,C_6H_5NH_2 + S_2 = \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ S \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix} + H_2S$$

Die Base löst sich leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 105° und verhält sich wie ein Diamin. Sie fixirt für gewöhnlich 2 Aeq. Säure, ohne sie jedoch zu neutralisiren.

Das Thioanilin bildet Salze, Sulfat, Chlorhydrat, Oxalat und Platinchlorid-Verbindung, welche durchweg sauer reagiren.

Mit Acetylchlorid entsteht eine Diacetyl-Verbindung, aber noch besser durch Kochen mit überschüssigem Eisessig.

Thioanilin und Schwefelkohlenstoff geben ein Gemisch zweier Sulfocarbverbindungen.

Krafft [1]) hat Thioanilin aus Phenylsulfid durch Nitriren und Reduciren dargestellt.

Das Harz, welches als Nebenproduct der Anilinschwefelung entsteht, ist eine Thioverbindung von der Zusammensetzung

$$C_6H_4(NH_2) \,.\, S \,.\, C_6H_3(NH_2) \,.\, S \,.\, C_6H_3(NH_2) \,.\, S \,.\, C_6H_4(NH_2).$$

---

[1]) Ber. 7 (1874) 384.

Schwefel und p-Toluidin.

Toluidin [1]) mit Schwefel behandelt wird bei 140° noch leichter wie das Anilin in eine Thiobase verwandelt. Das dabei gebildete Thiotoluidin ist eine bei 103° schmelzende zweisäurige Base. Sie giebt mit Salzsäure und Schwefelsäure gut krystallisirende Salze, welche durch viel Wasser zersetzt werden.

Dehydrothiotoluidin.

Vor einigen Jahren nahm die Firma Dahl & Co. in Barmen zwei Patente; das erste [2]) für den Farbstoff Thiorubin [D] aus Thio-p-lotuidin und das zweite [3]) für die Darstellung des Thio-p-toluidins selbst, sowie von Azofarbstoffen mittelst desselben.

Der Patentausspruch 1 (D. R.-P. 35790) lautet: Verfahren zur Darstellung eines neuen Thio-p-lotuidins durch Erhitzen von 2 Mol. p-Toluidin mit 1 Mol. Schwefel auf 175° bis 185° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoff-Entwickelung.

Erst im Februar des vorigen Jahres lernen wir von den gleichzeitig erscheinenden Arbeiten zweier Göttinger Chemiker [4]), dass das Dahl'sche bei 175°—185° entstehende Product nicht mit dem Merz und Weith'schen Thiotoluidin — wie früher angenommen — isomer ist; sondern dass es 4 Wasserstoffatome weniger enthält, es ist daher von Jacobson „Dehydrothiotoluidin" genannt worden.

Bei seinem Studium über das Primulin fand Jacobson, dass es mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor eine schön kry-

---

[1]) Ber. 4 (1871) 393.
[2]) D. R.-P. No. 34299 (1885).
[3]) D. R.-P. No. 35790 (1886).
[4]) Ber. 22 (1889) 330. — Ber. 22 (1889) 422.

stallisirende, bei 191° schmelzende Base von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2S$ giebt.

Diese Base hat sich mit dem gegen Salzsäure das gleiche Verhalten zeigenden Dahl'schen Thio-p-toluidins identisch gezeigt. Nacharbeitung des Dahl'schen Patents zeigte, dass der bei 175° angegebene Schmelzpunkt von einem nicht vollkommen gereinigten Product herrührt.

Nach der Formel der Base ist zweimal so viel Schwefel nothwendig, als das Patent angiebt, und Versuche mit der theoretischen Menge haben weit bessere Ausbeute ergeben.

Ein Englisches Patent (No. 6319) der Elberfelder Farbenfabriken „Zur Gewinnung eines Dithioparatoluidins" empfiehlt dieses Verhältniss.

$$2C_6H_4CH_3NH_2 + 2S_2 = C_{14}H_{12}N_2S + 3H_2S.$$

Das Reactionsproduct ist nicht einheitlich, sondern es besteht nach Green [1]) zu etwa 50 pCt. aus Dehydrothiotoluidin, 40 pCt. Primulin-Base und 10 pCt. von unverändertem p-Toluidin.

Zur Isolirung des Dehydrothiotoluidins aus der Schmelze sind mehrere Methoden angewandt worden; die bequemste derselben besteht in der Extraction mit etwas verdünnter Salzsäure, Fällen mit Aetznatron, Destillation und Krystallisation aus Amylalkohol. Nach dieser Methode erhält man eine sehr gute Ausbeute an vollständig reiner Base, während bei alleiniger Anwendung der Krystallisation ohne vorhergehendes Destilliren ein reines Product nur mit Schwierigkeiten und in geringer Menge erhalten werden kann.

Das Dehydrothiotoluidin schmilzt bei 191°, siedet fast

[1]) Ber. 22 (1889) 969.

ohne Zersetzung bei 434° (uncorr.) unter einem Druck von 766 mm und wirkt, wenn durch die Haut resorbirt, heftig entzündend, wie v. Hofmann von Amidophenylmercaptan beobachtet hat.

In dem Dahl'schen Patent ist angegeben, dass die Hälfte des Stickstoffs der Diazotirung zugänglich ist. Diese Beobachtung, welche die Formel der Base in $C_{14}H_{10}NS(NH_2)$ aufzulösen gestattet, ist von Jacobson, Gattermann und Green bestätigt.

Mit Wasser gekocht giebt die Diazoverbindung das entsprechende Phenol

$$C_{14}H_{10}NS(OH).$$

In diesem Phenol, das von salpetriger Säure nicht mehr verändert wird, wird nur ein Wasserstoffatom — dasjenige der Hydroxylgruppe — bei der Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid durch die Acetylgruppe ersetzt.

Nachdem eine Amidgruppe durch Diazotiren entfernt war, bekam Gattermann einen bei 118°—119° schmelzenden Körper, dessen Analyse der Formel

$$C_{14}H_{11}NS$$

entspricht, und welcher durch Behandeln mit Acetylchlorid, oder Jodmethyl nicht verändert wird. Hieraus schliesst man, dass bei der Reaction (Schwefel und p-Toluidin) beide Wasserstoffatome der einen Amidgruppe ausgetreten sind. Mit Zinkstaub distillirt, giebt Dehydrothiotoluidin p-Toluidin; aber mit Brom giebt es ein Additionsprodukt.

Da eines der Stickstoffatome nitrilartigen Charakter besitzt, während sich das andere in Form von Amid vorfindet, so geht daraus hervor, dass von den 4 austretenden Wasser-

stoffatomen 2 aus der Amidogruppe herstammen müssen und die anderen 2 aus einer Methylgruppe oder aus einem Benzolkern.

Die letzte Annahme hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich und wird durch die Thatsache widerlegt, dass die Base die Fähigkeit besitzt, sich mit Wasserstoff oder Brom zu vereinigen und daher eine ungesättigte doppelte Bindung enthalten muss.

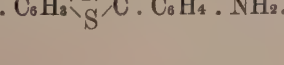
Wir sind daher infolge dessen zu der Annahme gezwungen, dass die Condensation unter Austritt von 4 Wasserstoffatomen aus einer Amidogruppe und einer Methylgruppe stattgefunden hat.

Green [1]) giebt an, dass

die einzige Formel ist, welche diesen Bedingungen Rechnung trägt.

Pfitzinger und Gattermann [2]) haben nicht nur eine andere, diese Bedingungen befriedigende Formel vorgeschlagen, sondern durch Spaltung des, aus Dehydrothiotoluidin durch Diazotiren, bei 121—123° schmelzenden Körpers, beim Schmelzen mit Kali; sowie durch eine Synthese constatirt, dass die Verbindung der Körperklasse angehört, welche nach v. Hofmann durch Erhitzen von Säureaniliden mit Schwefel erhalten sind.

Sie schreiben die folgende Constitution zu:



---

[1]) Ber. 22 (1889) 973.

[2]) Ber. 22 (1889) 1063.

Diese Verbindung ist in Patentanmeldungen der Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation Diamidostilbensulfid genannt.

Mit Schwefel erhitzt, giebt sie Primulinbase.

Primulinbase.

Primulin ist ein Farbstoff, welcher im Jahre 1887 von Green[1]) entdeckt wurde.

Er ist in dem Handel auch als Polychromin, Thiochromogen, Chamäleongelb, Sulphin, Aureolin u. s. w. bekannt.

Dieser Farbstoff, welcher Baumwolle ohne Beize anfärbt, besass die ihn allein zukommende Eigenschaft, in dieser Weise gefärbt der Diazotirung und Combination mit Aminen und Phenolen fähig zu sein und so eine grosse Reihe beständiger Farben zu liefern. Er entsteht, wenn p-Toluidin und Schwefel zusammen auf 180° bis 250° erhitzt werden, also bei der Dehydrothiotoluidin-Bereitung, als Nebenproduct.

Um ihn für sich zu gewinnen, verfährt man wie folgt:[2]) 200 kg p-Toluidin werden mit 119 kg Stangenschwefel zusammengeschmolzen, 24 Stunden lang auf 190° und nachher noch während etwa 12 Stunden auf 250° erhitzt, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt.

Das zu ca. 30 pCt. nebenbei entstehende Dehydrothiotoluidin wird durch Auskochen mit Alkohol entfernt, den Rückstand löst man in concentrirter Salzsäure auf; durch Wasser wird er in hellgelben, bei 236° schmelzenden Flocken ausgeschieden und ist ohne weiteres zur Sulfurirung geeignet.

Diese Primulinbase oder Muttersubstanz des Primulins ist ein gelber in Alkohol und den meisten Lösungsmitteln

---

[1]) J. Soc. Chem. Ind. 7 (1888) 179.

[2]) Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., II. 1146.

unlöslicher Körper und äusserst schwierig zu reinigen. Seine Constitution ist noch nicht ermittelt worden.

Die Verbindung giebt mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure, deren Alkalisalz das Primulin des Handels bildet.

Schwefel und o-Toluidin.

Schwefel wirkt ebenfalls auf o-Toluidin[1]) ein, und es entsteht dabei eine Thiobase, welche aus Alkohol in gelben Blättern vom Schmelzpunkt 120° krystallisirt, und die gleiche Zusammensetzung, wie die aus p-Toluidin erhaltene, besitzt. Dieselbe ist ein o-Dehydrothiotoluidin und giebt mit Brom ein Dibromadditionsprodukt

$$C_{14}H_{12}N_2S \,.\, Br_2.$$

Schwefel und Amido-m-Xylol.

Erhitzt man Schwefel und m-Xylidin[2]) zusammen, so tritt eine heftige Wirkung ein und die dabei entstehenden Produkte sind je nach den angewandten Mengenverhältnissen und der Temperatur verschieden.

Wendet man 2 oder mehr als 2 Mol. Xylidin auf 4 Atome Schwefel an, hält die Temperatur unter 200° und erhitzt so lange, als noch Schwefelwasserstoff entweicht, so entsteht im wesentlichen eine in Alkohol leicht lösliche Base von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2S$; die Natronsalze ihrer Sulfosäure sind farblos.

Bei Anwendung von mehr Schwefel und höherer Temperatur (200°—250°) sowie längerer Einwirkungsdauer entsteht wesentlich ein in Alkohol unlösliches Product, welches

[1]) Ber. 22 (1889) 425.
[2]) Ber. 22 (1889) 580.

Sulfosäuren giebt, deren Natronsalze gelb gefärbt sind und Baumwolle direct färben.

Die letztere Base ist demnach der Primulinbase ganz analog. Sie scheint nicht weiter untersucht zu sein. Die erste Base krystallisirt aus heissem Alkohol in gelblich weissen, bei 107° schmelzenden Prismen.

Sie besitzt nur eine diazotirbare Amidogruppe und giebt mit Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung.

Ein Diazoderivat dieser Base kommt unter dem Namen „Erika“ in dem Handel vor.

Schwefel und Amido-p-Xylol.

Auf p-Xylidin [1]) wirkt Schwefel in derselben Weise, wie auf m-Xylidin ein und liefert damit unterhalb 200° eine bei 144° schmelzende Thiobase, welche aus Alkohol krystallisirt. Die Base bildet mit Brom ein Additionsproduct und giebt ein Monoacetylderivat mit Essigsäureanhydrid.

Schwefel und Ψ-Cumidin.

Erhitzt man 3 bis 4 Theile Ψ-Cumidin [1]) und 1 Theil Schwefel 10 Stunden auf 185°—195° und extrahirt die Schmelze mit Alkohol, so löst sich der grösste Theil auf und bildet einen nach der Formel $C_{18}H_{20}N_2S$ zusammengesetzten bei 125° schmelzenden Körper.

Der unlösliche Theil scheint aus einem Isomeren zu bestehen. Er lässt sich aus Benzol krystallisiren, schmilzt bei 183° und zeigte dieselbe Zusammensetzung.

---

[1]) Ber. 22 (1889) 580.

II. Anilide Naphtalide u. s. w.

Schwefel und Benzanilid.

A. W. v. Hofmann hat gezeigt[1]) dass sich unter dem Einfluss des Schwefels bei höherer Temperatur die Anilide resp. Naphtalide gewisser organischer Säuren in Verbindungen einer eigenthümlichen Körperklasse verwandeln, welche als Anhydroderivate von am Stickstoff durch Säureradikale substituirten Orthoamidophenolen resp. Naphtolen zu betrachten sind.

Benzenylamidophenylmercaptan, „Rosenkörper", der wichtigste Vertreter dieser Klasse, entsteht, wenn Phenylbenzamid mit Schwefel zusammen auf höhere Temperatur erhitzt werden. Am besten[2]) wendet man ein Gemenge von 3 Theilen Phenylbenzamid mit 1 Theil Schwefel an, erhitzt mehrere Stunden, destillirt, nimmt das Destillat in concentrirter Salzsäure auf und setzt Alkali hinzu.

Dabei scheidet sich ein Körper aus, welcher aus Alkohol in schönen farblosen, bei 115° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Die Verbindung ist eine schwache Base, giebt Platin und Goldsalze und löst sich in concentrirten Mineralsäuren; diese Salze werden aber auf Zusatz von Wasser zerlegt.

Der Körper ist in hohem Grade beständig, z. B. beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° bleibt er unverändert. Er zeigte besonders beim Erwärmen einen angenehmen Geruch nach Theerosen.

---

[1]) Ber. 12 (1879) 2359; 13, 1223; 20, 1798. — Monatsber. Berl. Acad. 1880, 15 und 556 ff.

[2]) Ber. 13 (1880) 1223 Nota.

Die Bildung der Base entspricht der Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}NH\\HO\end{matrix}CC_6H_5 + S = C_6H_4\begin{matrix}N\\S\end{matrix}CC_6H_5 + H_2O$$

und die Zersetzung in o-Amidophenylmercaptan und Benzoesäure, sowie die Entstehung aus dieser Marcaptan und Benzoylchlorid, Benzotrichlorid [1]), Benzaldehyd [2]) oder Benzonitril [3]) stimmen für diese Formel.

Schwefel und Formanilid.

Erhitzt man Formanilid mit Schwefel, so wird etwas Methenylbase gebildet, aber die Menge ist so gering, dass man die Base auf diese Weise nicht darstellen kann.

Der grössere Theil des Formanilids erleidet die von A. W. v. Hofmann, nachgewiesene Umbildung[4]) nach der Gleichung

$$C_6H_5NH\,.\,CHO = C_6H_5NH_2 + CO.$$

Schwefel und Acetanilid.

Aus dem Acetanilid entsteht etwas mehr der entsprechenden Base, aber zu wenig, um die Reaction für die Darstellung zu verwerthen.

In dem Retortenrückstand[5]) bleibt ein krystallinischer Körper, welcher unter geeigneten Bedingungen bis zu 30 pCt. entsteht.

Man läfst das Gemisch von Acetanilid mit Schwefel 30 Stunden sieden, krystallisirt aus Alkohol und sublimirt. Die dabei entstehende Verbindung hat sich als ein oxalsaures Condensationsproduct des Amidophenylmercaptans erwiesen.

---

[1]) Ber. 12 (1879) 2365.
[2]) Ber. 13 (1880) 1236.
[3]) Ber. 13 (1880) 1238.
[4]) Monatsber. (1866) 865.
[5]) Ber. 13 (1880) 1226.

Sie wird ebenfalls gebildet, wenn man die Methenylbase mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid auf 150° im Einschlussrohr erhitzt.

Durch die Kalischmelze wird sie in Amidophenylmercaptan und Oxalsäure zerlegt. Sie ist die geeignetste Verbindung, aus welcher grössere Mengen von Amidophenylmercaptan bereitet werden können.[1])

Propenyl- und Quintenylanilide geben mit Schwefel erhitzt nur Spuren der erwünschten Körper.

Phenylacetanilid giebt kein Phenylessigsäurederivat des Amidophenylmercaptans, wenn es mit Schwefel erhitzt wird, aber aus Phenylessigsäurechlorid und Amidophenylmercaptan ist es erhalten worden.

Die Methenylbase[2]) wird aus Amidophenylmercaptan und krystallisirter Ameisensäure dargestellt. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Propionyl- resp. Valerychlorid auf das Mercaptan entstehen die homologen Verbindungen.

Phtalsäure-, Glycolsäure-, Zimmtsäure- u. Salicylsäure-Derivate lassen sich aus der entsprechenden Säure, den Säureanhydrid oder Chlorid darstellen. Diese Methoden gelten nicht für die Bernsteinsäureverbindung, welche ihrerseits aus Succinamid entsteht.

Schwefel und α-Naphtylbenzamid.

Erhitzt man 2 Gew.-Th. α-Naphtylbenzamid[3]) mit 1 Gew.-Th. Schwefel, so entwickelt sich Wasser- und Schwefelwasserstoff wie in der Phenylreihe.

---

[1]) Ber. 13 (1880) 19.
[2]) Ber. 13 (1880) 18.
[3]) Ber. 20 (1887) 1798. — Sitzungsber. Berl. Acad. 1887. 178.

Der Retorteninhalt wird gepulvert, mit rauchender Salzsäure ausgekocht; beim Abkühlen setzt sich ein Brei nadelförmiger Krystalle ab.

Sie werden aus Alkohol mittelst Wasser, als weisse, bei 100°-101° schmelzende Nadeln ausgeschieden. Dieser Körper besitzt die zu erwartende Zusammensetzung:

$$C_{17}H_{11}NS = C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} N \\ S \end{matrix} \right\rangle C . C_6H_5$$

Die α-Naphtylverbindung ist, wie der entsprechende Phenylkörper, bei sehr hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig, von dem letzteren unterscheidet sie sich durch die viel weniger basischen Eigenschaften, z. B. giebt sie kein Platinsalz.

Beim Schmelzen mit Kali wird sie in Benzoesäure und Amidonaphtylmercaptan verwandelt.

Schwefel und α-Naphtylformamid.

In ähnlicher Weise wirkt der Schwefel auf α-Naphtylformamid, aber die dabei entstehende Menge Methenylamido-α-Naphtylmercaptan ist gering.

Die Methenylbase ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche im Wesentlichen die Eigenschaften der entsprechenden Phenylverbindung besitzt. Sie lässt sich durch Wasserdampf aus saurer Lösung übertreiben, giebt aber ein Salz mit Platinchlorid.

Schwefel und α-Naphtylacetamid.

Auf α-Naphtylacetamid wirkt Schwefel in der dem Phenylacetamid (Benzanilid) entsprechenden Weise ein, d. h. es entsteht dabei eine Oxalyl- sowohl wie eine Aethenylverbindung.

Das Aethenylamido-α-Naphtylmercaptan wird auf gleiche Art wie die Methenylbase gewonnen.

Mit Wasserdampf ist der Körper nicht so leicht flüchtig.

Das Platinsalz ist löslicher und kann in Nadeln erhalten werden.

Das Oxalylamido-α-Naphtylmercaptan wird aus dem Retortenrückstand mit Alkohol ausgezogen und sublimirt, die dabei entstehenden goldgelben Blättchen schmelzen weit über 300°.

Nitrobenzol ist das beste Lösungsmittel für diesen Körper und setzt ihn beim Erkalten krystallinisch ab.

Im reinen Zustand wird dieser Körper von Alkohol kaum aufgelöst.

Die Analyse und Kalischmelze beweisen, dass der Körper folgende Zusammensetzung hat:

$$C_{22}H_{12}N_2S_2 = C_{10}H_6\langle\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\rangle C - C\langle\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\rangle C_{10}H_6$$

Schwefel- und β-Naphtylbenzamid.

Benzenylamido-β-Naphtylmercaptan gleicht in Darstellung und Eigenschaften der α-Verbindung.

Ihre basischen Eigenschaften sind mehr ausgesprochen.

Sie giebt Platin- und Gold-Salze und schmilzt etwas höher als das α-Isomer, nämlich bei 107°.

Schwefel und β-Naphtylacetamid.

Schwefel giebt mit dem β-Naphtylacetamid wie mit der α-Verbindung einen Oxalylkörper, welcher durch Analyse sowohl wie durch Zersetzen mit Kali analoge Zusammensetzung zeigte.

Schwefel und o-Benztoluid.

o-Benztoluid [1]) mit einem Drittel seines Gewichtes Schwefel destillirt, giebt beim Ausziehen mit concentrirter Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol geringe Mengen eines Körpers, welcher bei 124°—5 schmilzt und „mit der Anhydrobase übereinstimmt, welche Hess [2]) durch Reduction der Toluidin-Nitrosulfosäure erhielt."

Schwefel und p-Phenylendiamin.

Vor 14 Jahren hat Lauth [3]) in einer Abhandlung „Sur une nouvelle classe de matière colorantes" bemerkt, dass beim Erhitzen von β-phénylène-diamine (p-Phenylendiamin) mit dem gleichen Gewicht Schwefel auf 150° bis 180° bis Aufhören der Schwefelwasserstoff-Entwickelung man ein in concentrirter Salzsäure lösliches thio-β-phénylène-diamine erhält, dessen salzsaure Lösung mit oxidirenden Reagentien eine prachtvolle violette Farbe giebt.

Das „Lauth'sche Violett" wird auf andere Weise weit vortheilhafter gewonnen.

Weitere Forschungen über das Thio-p-Phenylendiamin sind nicht veröffentlicht worden.

Dass dieses Product der Einwirkung des Schwefels auf Phenylendiamin mit dem durch Reduction des α-Dinitrothiodiphenylamins entstehender Körper identisch ist, bewies Bernthsen.[4])

Derselbe erhielt die Verbindung ebenfalls aus p-Diamidodiphenylamin und Schwefel.[5])

---

[1]) Ber. 22 (1889) 2553.
[2]) Ber. 14 (1881) 492.
[3]) Compt. rend. 82 (1876) 1441.
[4]) Ber. 17 (1884) 615.
[5]) Ber. 17 (1884) 2856.

Mit Salzsäure aus der Schmelze ausgezogen und mit Eisenchlorid oxydirt, zeigte sie die charakteristischen Eigenschaften des Lauth'schen Violetts.

III. Secundäre Amine.

Schwefel und Diphenylamin.

Schwefel wirkt auf geschmolzenes Diphenylamin bei höherer Temperatur energisch unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung ein. Der Schwefel ersetzt zwei Wasserstoffatome in dem Diphenylamin nach folgender Gleichung:

$$C_{12}H_{11}N + S_2 = C_{12}H_9NS + H_2S.$$

Dieser Vorgang wird von Nebenreactionen begleitet und liefert wenig mehr als die Hälfte der theoretischen Ausbeute.

Nach Bernthsen[1]) wurde ein Gemisch von 1500 gr Diphneylamin und 570—600 gr Schwefel langsam auf freiem Feuer bis schliesslich zum Sieden erhitzt, wozu sechs bis acht Stunden erforderlich waren.

Die Schmelze wird zum Sieden erhitzt und eine gelbliche, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Flüssigkeit destillirt über.

Das Destillat besteht aus Thiodiphenylamin, etwas unverändertem Diphenylamin und sehr geringen Mengen Thiophenol. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird es destillirt und auf dieser Weise rein, bei 371° siedend, erhalten.

Es löst sich in Benzol oder Alkohol und die daraus erhaltenen Blätter schmelzen bei 180° (uncorr.).

Analyse und Dampfdichtebestimmung bestätigen die oben angegebene Formel.

[1]) Ber. 16 (1883) 2897. — Ann. 230 (1885) 77.

Dieser Körper enthält ein Wasserstoffatom, welches leicht durch Alkohol- und Säure-radicale ersetzbar ist, aber Versuche, mehr als eine Methylgruppe einzuführen, sind nicht gelungen.

Das Schwefelatom zeigte keinen Mercaptancharakter, die Verbindung wird weder zu einem Bisulfid oxydirt, noch verbindet sie sich mit Metallsalzen, folglich muss der Schwefel an Kohlenstoff und Stickstoff oder an 2 Kohlenstoffatome gebunden sein. Im ersten Fall ist durch Reduction ein Mercaptan zu erwarten, während Thiodiphenylamin nicht verändert wird.

Nimmt man an, dass der Schwefel mit 2 Kohlenstoffatomen verbunden ist, und sieht man von dem unwahrscheinlichen Fall ab, dass er an Stelle zweier Wasserstoffatome eines Benzolkerns eintritt, so bleibt nur folgende Formel möglich:

$$S\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{matrix}NH.$$

Die Bildung des Lauth'schen Violetts aus dieser Verbindung und aus para Phenylendiamin schliessen die para Stellung für S : NH aus und die Ueberführung in Phenylacridin durch Erhitzen mit Benzoesäure und Chlorzink, sowie die Synthese [1]) aus o-Amidophenylmercaptan und Brenzcatechin

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown SH\end{matrix} + \begin{matrix}HO \diagdown \\ HO \diagup\end{matrix}C_6H_4 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown S \diagup\end{matrix}C_6H_4 + 2H_2O$$

liefern wichtige Stütze für den Diorthocharakter.

Thiodiphenylamin entsteht auch aus Diphenylamin und Körpern [2]), welche beim Erhitzen den erforderlichen Schwefel

[1]) Ber. 19 (1886) 3255.
[1]) Ann. 230 (1885) 87.

liefern, z. B. unterschwefligsaures Natron, Chlorschwefel oder fünffaches Schwefelantimon.

Mit Jodmethyl giebt es eine schön krystallisirende Monomethyl-Verbindung.

Diese wird durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in Methylthiodiphenylaminsulfon übergeführt.

$$C_{12}H_8N(CH_3)(SO_2).$$

Beim Erhitzen von Methyldiphenylamin mit Schwefel entsteht keine Methylverbindung, sondern Diphenylamin und Schwefelwasserstoff.

Aethyl-[1]), Acetyl-[1]) und Benzoyl-Derivate[2]), sowie ein Urethan und ein Carbaminchlorid sind dargestellt worden.

Aus Acetyldiphenylamin und Schwefel entsteht Thiodiphenylamin, nicht die Acetylverbindung.

Mit frisch reducirtem Kupfer gekocht, giebt Thiodiphenylamin Carbazol.[3])

Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Thiodiphenylamin bekommt man zwei isomere Dinitro-[4]) und ein Mononitro-Derivat.

Die Mononitro-Verbindung entsteht neben den zwei anderen, wenn man mit einer verdünnten Säure nitrirt, sie lässt sich aber weder ausschliesslich erhalten, noch von den Dinitroverbindungen trennen. Die durch Reduction entstehenden Amidoverbindungen lassen sich hingegen als Zinndoppelsalze trennen, da die Monoverbindung weniger löslich in Salzsäure ist. Das von den diamidirten Produkten getrennte

---

[1]) Ann. 230 (1885) 93.
[2]) Ber. 18 (1885) 1845.
[3]) Ber. 20 (1887) 232. — Ber. 21 (1888) 2069.
[4]) Ann. 230 (1885) 100. — Ber. 17 (1884) 2858.

Zinnsalz wird durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht, durch etwas Zinnchlorür und Zink entfärbt, vor der Luft geschützt und zur Krystallisation hingestellt.

Die ausgeschiedene, aus kleinen Krystallblättchen bestehende Masse wird in heissem Wasser gelöst und concentrirte Salzsäure und Chlorzink hinzugesetzt so lange als die Verbindung in der Hitze gelöst bleibt, worauf sie beim Erkalten auskrystallisirt. Das so erhaltene Chlorzinkdoppelsalz wird durch Natronlauge zersetzt, die freie Base mit Aether aufgenommen und zu der ätherischen Lösung alsdann so lange tropfenweise stark rauchende Salzsäure gegeben, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag besteht aus reinem salzsauren Amidothiodiphenylamin.

Seine wässerige Lösung färbt sich durch Eisenchlorid intensiv violettroth; der dabei entstehende Farbstoff ist Imidothiodiphenylimid.

Die freie Monamidobase krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in farblosen Blättern oder Nadeln.

An der Luft färbt sie sich, wenn feucht, leicht grau, besitzt aber in trockener Form grössere Beständigkeit; sie ist vergleichslos beständiger als die Diamidoverbindungen des Thiodiphenylamins. Das Amidodiphenylamin der Parareihe, durch Reduction des Orange IV,

$$Na\,SO_3 - C_6H_4 - N = N - C_6H_4 - NH - C_6H_5,$$

mit Schwefelammonium erhalten, liefert beim Erhitzen mit Schwefel Amidothiodiphenylamin.[1])

Nitrirt man das Thiodiphenylamin mit dem zwanzigfachen Gewicht Salpetersäure (S p. G. 1,44) unter energischer Kühlung,

[1]) Ann. 230 (1885) 106.

so scheidet sich bald eine gelbe krystallinische Verbindung aus, welche mit Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen und mit siedendem Alkohol digerirt, das fast vollkommen reine α-Dinitrodiphenylaminsulfoxid

$$NH\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}NO_2\\SO\end{cases}\\C_6H_3\begin{cases}SO\\NO_2\end{cases}\end{cases}$$

bildet.

Es löst sich sehr wenig in den meisten üblichen Lösungsmitteln, kann aber aus Anilin in kleinen Kryställchen erhalten werden.

In der Salpetersäure, von der α-Verbindung getrennt, ist ebenfalls ein Nitrokörper, welcher auf Wasserzusätze in gelben Flocken ausgeschieden wird; dieselben werden mit Wasser gewaschen und mit Alkohol digerirt, um kleine Mengen fremder Substanzen zu entfernen. Die so erhaltene Verbindung ist rein, ihre Analyse zeigte, dass sie isomer mit dem α-Körper ist. Dieses β-Dinitrodiphenylaminsulfoxid lässt sich von der oben beschriebenen α-Verbindung unterscheiden, indem es sich durch Zinnchlorür und Eisenchlorid in einen Farbstoff (β-Violett), welcher eine weit röthere Nuance als das Lauth'sche Violett besitzt, überführen lässt. Das β-Nitro-Derivat ist ihren Isomeren ausserordentlich ähnlich, in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. wenig löslich, löst sich wie dieses in verdünnten Alkalien mit blutrother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt.

In rauchender Salpetersäure ist es leicht löslich. Auch in Anilin ist es in der Hitze sehr leicht und selbst in der Kälte ziemlich leicht löslich, während von der α-Verbindung selbst siedendes Anilin nur wenig aufnimmt.

Lauth'sches Violett.

Wie schon erwähnt, hat Lauth[1]) durch Oxydation des aus p-Phenylendiamin und Schwefel erhaltenen Thioamins einen violetten Farbstoff bekommen.

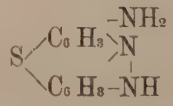
Er giebt an, dass der Farbstoff sich weit vortheilhafter durch Oxydation von salzsaurem p-Phenylendiamin in Gegenwart von Schwefelwasserstoff darstellen lässt (Lauth'sche Reaction).

Koch[2]) machte aufmerksam, dass o- und m-Phenylendiamin unter diesen Umständen keinen Farbstoff geben. Koch analysirte das Violett und gab der Base die Formel

$$C_{24}H_{20}N_6S_2.$$

Die Constitution ist später von Bernthsen[3]) aufgeklärt worden, indem es ihm gelang, das aus Diphenylamin und Schwefel gebildete Thiodiphenylamin in die Leukobase des Violetts umzuwandeln.

Lauth'sches Violett, Thionin oder Amidothiodiphenylimid besitzt folgende Structur:



Es wird leicht zu dem 2 Wasserstoffatome mehr enthaltenden Leukothionin (Lauth'sches Weiss) übergeführt.

Der Farbstoff (salzsaures Salz) ist leicht mit schön violetter Farbe in Wasser und Alkohol löslich. Thionin wird ferner[4])

---

[1]) Compt. rend. 82 (1876) 1441.
[2]) Ber. 12 (1879) 2069.
[3]) Ber. 17 (1884) 611.
[4]) Ann. 230 (1885) 123.

aus Thiodiphenylamin, Acetylthiodiphenylamin, p-Diamidodiphenylamin und aus p-Nitranilin gebildet. Von dem isomeren β-Dinitrosulfoxid entsteht durch Reduction und nachfolgende Oxydation ein Farbstoff, Isothionin, dessen salzsaures Salz zwei Mol. Hcl, statt eins wie das Thionin, enthält. Das salzsaure Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird durch Krystallisation leicht vom salzsauren Thionin getrennt. Das Lauth'sche Violett wurde trotz seiner Schönheit im Grossen nicht dargestellt, weil die Ausbeute an Farbstoff aus dem p-Phenylendiamin zu klein (kaum 20 pCt.) war, und es mit dem Methylviolett nicht concurriren konnte.

Aber die Anwendung der Lauth'schen Reaction auf das p-Amidodimethylanilin führte zu dem von Caro in 1876 entdeckten Methylenblau.

Methylenblau.

Dieser Farbstoff, welcher auch unter den Bezeichnungen Aethylenblau [O], Methylenblau D. B. B. [M] in den Handel kommt, bildet das Chlorhydrat oder Zinkdoppelsalz des Tetramethylthionins.

Als letztes hat er die Zusammensetzung:

$$2\,(C_{16}H_{18}N_3SCl)\,.\,ZnCl_2 + H_2O.$$

Nach einem im Jahre 1877 gegebenen Patent[1]) bildet sich das Methylenblau sowohl durch Oxydation eines Gemenges von salzsaurem Amidodimethylanilin und Schwefelwasserstoff als auch durch Behandlung des aus Amidodimethylanilin erhaltenen Oxydationsproductes[2]) mit Schwefelwasserstoff.

---

[1]) D. R.-P. No. 1886.
[2]) Ber. 12 (1879) 2071.

Das Oehler'sche Verfahren [1]) beruht auf der Ueberführung von Nitrosodimethylanilin in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure mit Schwefelzink in die Leukobase des Methylenblaus und Oxydation der letzteren.

Ein drittes Verfahren [2]) braucht nur ein, statt zwei Mol. Nitrosodimethylanilin, resp. Amidodimethylanilin, oder einen daraus hergestellten schwefelhaltigen Körper und ein Mol. Dimethylanilin.

Das Wesentliche dieser Verfahren beruht auf folgenden Thatsachen. Durch Oxydation von p-Amidodimethylanilin in Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron oder durch Einwirkung von unterschwefliger Säure auf das Oxydationsproduct des p-Amidodimethylanilins entsteht die p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix} + H_2S_2O_3 + O = H_2O + C_6H_3\begin{matrix}N(CH_3)_2\\-NH_2\\NSO_3H\end{matrix}$$

Dieselbe dient zur Herstellung von Methylenblau nach zwei Methoden: 1. Die Thiosulfosäure wird mit Dimethylanilin und Chromat zunächst zu der unlöslichen Verbindung

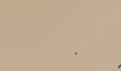
$$N\begin{matrix}C_6H_3\begin{matrix}N(CH_3)_2\\S\,.\,SO_3\end{matrix}\\C_6H_4-N(CH_3)_2\end{matrix}$$

(Tetramethylindaminthiosulfonat) oxydirt. Beim Kochen der letzteren mit Chlorzinklösung entsteht Schwefelsäure und Leukomethylenblau, welches zu Methylenblau oxydirt wird.

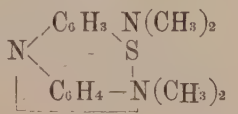
2. Die Thiosulfosäure wird durch Reduction in das p-Amidodimethylanilinmercaptan

---

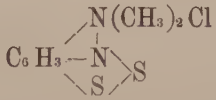
[1]) D. R.-P. NO 24125.
[2]) D. R.-P. NO 38573.



bezw. durch Säuren etc. in das entsprechende Bisulfid $(C_8H_{11}N_2S)_2$ verwandelt. Durch Oxydation des Gemisches einer dieser Verbindungen mit Dimetylanilin durch Chromat ensteht ein wasserlösliches grünes Indamin

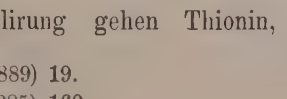


Tetrametylindaminsulfid, welches sich durch Stehen, oder Erwärmen der Lösung in Leukomethylenblau resp. Methylenblau umwandelt. Das eben erwähnte Mercaptan entsteht durch Reduction des Methylenroths,



welches bei der Darstellung des Methylenblaus aus Amidodimethylanilin, Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff als Nebenproduct gebildet wird.[1])

Bernthsen[2]) hat die folgende Constitution für das Methylenblau angegeben:



Das Leukomethylenblau lässt sich nicht aus Thionin darstellen, obwohl es Tetramethylleukothionin ist bei durchgreifender Methylirung gehen Thionin, Leukothionin und

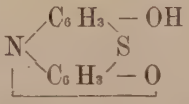
[1]) Ann. 251 (1889) 19.
[2]) Ann. 230 (1885) 160.

Methylenblau alle in dasselbe Pentamethylleukothionindijodmethyplat über.

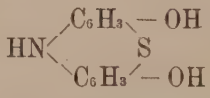
Das Methylenblau ist leicht in Wasser löslich, von Alkohol wird es weniger leicht gelöst.

Die Hauptanwendung des Blaus ist das Färben von gebeizter Baumwolle. Der Farbstoff ist das solideste Baumwollenblau; aber die Farben auf Seide und Wolle sind nicht so ächt.

Thiodiphenylamin giebt mit concentrirter Schwefelsäure ein phenolartiger Farbstoff, Thionol, dessen Constitution durch folgende Formel angedeutet wird



Durch Reduction derselben entsteht Leukothionol, ein Diphenol, welches Metallsalze (Ba. Ag.) liefert und folgende Zusammensetzung besitzt



Sie giebt bei der Acetylirung eine Triacetyl-Verbindung wie zu erwarten ist.

Schwefel und β-Dinaphtylamin.

Thio-β-dinaphtylamin[1]) entsteht bei der Einwirkung des Schwefels auf das β-Dinaphtylamin in ganz ähnlicher Weise wie das Tiodiphenylamin aus dem entsprechenden secundären Amin. Die rohe Schmelze wurde in Benzol aufgenommen und durch Kochen mit Kupferpulver von etwa intactem Schwefel befreit und aus Benzol umkrystallisirt.

[1]) Ber. 19 (1886) 2240.

Die Analyse der bei 260° schmelzenden Verbindung stimmt für die Formel

$$S\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}NH$$

Von verdünnten Säuren wird das Thio-β-dinaphtylamin nicht aufgenommen.

Concentrirter Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe auf.

Mit Pikrinsäure vereinigt es sich zum Pikrat folgender Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{13}NS \,.\, 2C_6H_2(NO_2)_3OH$$

Thio-β-naphtylamin lässt sich durch Entschwefelung mit Kupfer in ein β-Dinaphtylcarbazol überführen.

$$\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}NH$$

Die Menge desselben beträgt ca. 50 pCt. der Thioverbindung.

Dasselbe Thiodinaphtylamin entsteht neben geringen Mengen eines viel weniger löslichen Isomeren vom Schmelzpunkt 303°, wenn man Dinaphtylamin mit zweifach Chlorschwefel [1]) behandelt.

Schwefel und Monomethylanilin.

Da durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Schwefel, Methenylamidophenylmercaptan, Monomethylanilin und Anilin erhalten werden (siehe unten) stellte sich die Frage vor, ob das Mercaptan nicht aus dem Monomethylanilin gemäss der Gleichung

$$C_6H_5 \,.\, NH \,.\, CH_3 + S_3 = C_6H_4\begin{matrix}N\\S\end{matrix}CH + 2H_2S$$

entstanden ist.

[1]) Ber. 21 (1888) 2807.

Versuche [1]) haben gezeigt, dass der Reactionsverlauf ganz derselbe ist wie beim Dimethylanilin. Man erhält einen krystallinischen Körper $C_8H_7NS_2$ neben dem Mercaptan, Anilin und unverändertem Monomethylanilin.

IV. Tertiäre Amine.

Schwefel und Dimethylanilin.

Auf Dimethylanilin wirkt Schwefel beim längeren Sieden ein und es geht bei 210°—345° ein gelbgefärbtes mercaptanartig riechendes Oel über, aber der bei weitem grösste Theil des angewandten Materials bleibt als verkohlte Masse zurück.

Das Oel wird mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure (sp. Gew. 1,2) dann mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Es scheidet sich dabei ein indifferentes Oel ab, welches alsbald zu Krystallen erstarrt.

Von diesem wurde, nach völligem Erkalten, die saure Lösung getrennt.

Nach Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen die Krystalle bei 88—9°; ihre Analyse und Dampfdichte führte zu der Formel $C_8H_7NS_2$. Die Substanz besitzt weder basische noch saure Eigenschaften, ist in Wasser unlöslich, jedoch mit Wasserdampf flüchtig.

Sie unterscheidet sich von dem Methenylamidophenylmercaptan C_7H_5NS durch ein Plus von CH_2S und wird durch gelindes Sieden mit Schwefel in dasselbe übergeführt; nach der Gleichung

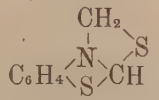
$$C_8H_7S_2N + S_2 = C_7H_5NS + H_2S + CS_2.$$

Diese Verbindung wird nicht durch nascirenden Wasser-

[1]) Ber. 21 (1888) 66.
[2]) Ber. 21 (1888) 60.

stoff, Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure bei 200° afficirt. Mit Salpetersäure lässt sich ein Atom Schwefel entziehen und man bekommt das Nitrat einer Base C_8H_7NS.

Der Verbindung C_8H_7NS schreiben Molau und Krohn folgende Formel zu:



Die salzsaure Lösung des rohen Destillats liess beim Zusatz von Natronlauge ein basisches Oel fallen, welches mit Wasserdampf destillirt und dem Destillat mit Aether entzogen wurde.

Durch Fractioniren bekommt man in dem bei 228°—231° siedenden Theil eine ziemlich reine schwefelhaltige Verbindung, welche in der Form ihres schwerlöslichen ferrocyanwasserstoffsauren Salzes rein erhalten werden kann.

Mit Natronlauge zersetzt giebt dieses Salz eine bei 230° siedende Flüssigkeit, deren Analyse zur Formel C_7H_5NS führt.

Diese sowohl wie die Analyse des Platindoppelsalzes, der chinolinähnliche Geruch, der brennende Geschmack und die Zersetzung bei der Kalischmelze in Ameisensäure und Amidophenylmercaptan zeigen die Identität dieser Base mit v. Hoffmann's Methenylamidophenylmercaptan. Die Ausbeute an Methenylbase beträgt 10 pCt. des angewandten Dimethylanilins. Die anderen Fractionen lassen sich als Anilin-Monomethylanilin und Dimethylanilin erkennen.

Schwefel und Diaethylanilin.

Diaethylanilin [1]) wird durch Schwefel unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Aethylmercaptan angegriffen, aber das

[1]) Ber. 21 (1888) 67.

Auftreten von Aethenylamidophenylmercaptan wurde nicht beobachtet.

Dass der Schwefel auf zwei andere tertiäre Amine, Methyldiphenylamin und Acetyldiphenylamin unter Bildung von Diphenylamin resp. Thiodiphenylamin, einwirkt, ist schon erwähnt worden.

V.

Schwefel und Phenole.

Durch Erhitzen von Phenolnatrium und Schwefel bekam Haitinger[2]) Dioxyphenyl-Disulfid $(C_6H_4OH)_2S_2$. Die Schmelze wird durch mässig verdünnte Schwefelsäure zersetzt und das abgeschiedene Oel mit Wasserdampf destillirt.

Das Destillat neutralisirt man mit Natriumcarbonat und dampft es ein; beim Stehen an der Luft scheidet sich ein primäres Natriumsalz des Dioxyphenyl-Disulfids aus, welches aus Alkohol rein erhalten wird.

Die Ausbeute ist circa 20 pCt. der Theorie. Mit Natrium-Amalgam giebt der Körper o-Oxyphenylmercaptan.

Lange[3]) hat derartige Dithio-Verbindungen durch Erwärmen der wässerigen Lösungen der Natronsalze der Oxyverbindungen mit Schwefel erhalten; so geben z. B. 2 Mol. β-Naphtol und 3 bis 4 Mol. Natriumhydroxyd in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Schwefel gekocht, einen weissen, bei 210° schmelzenden Körper, welcher mit der Dahlschen[4]) Schwefelverbindung identisch ist. Die Analyse führt zu der Formel

$$(C_{10}H_6OH)_2S_2.$$

---

[2]) Sitzb. d. Wien. Acad. (1883) 484.
[3]) Ber. 21 (1888) 260.
[4]) D. R.-P. No. 35788.

In der wässerigen Lösung bleibt eine gelbe, bei 168° bis 170° schmelzende Verbindung, deren Analyse für ein Isomeres der ersten Verbindung oder ein Reductionsproduct von der Formel

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}$$

stimmt.

Resorcin giebt ein entsprechendes „Thioresorcin“ unter ähnlichen Bedingungen, es wurde durch Aufnehmen in Sodalösung und Fällung mit Salzsäure gereinigt, konnte aber nicht krystallinisch erhalten werden.

Die Ergebnisse der Analyse lassen sich am besten bei Annahme einer der beiden Formeln:

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>C_6H_2<\!\!\begin{matrix}S\,.\,S\\S\,.\,S\end{matrix}C_6H_2<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \quad \text{oder:} \quad \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>C_6H_2<\!\!\begin{matrix}S\\|\\S\end{matrix}$$

deuten.

Schwefel und Salze aromatischer Säuren.

Pfankuch [1]) fand, dass beim Erhitzen von benzoesaurem Barium mit Schwefel Tolan und Tolansulfid gebildet werden. Aller Schwefel wurde durch Auflösen in Aether, Erhitzen in Röhren mit Kupfer und Destilliren über galvanisch niedergeschlagenem Blei entfernt.

Das Product, aus Alkohol krystallisirt, schmolz bei 60° und zeigte die Eigenschaften des Tolans. „Bei richtig geleiteter Operation betrug die Ausbeute mindestens 90 pCt. der berechneten Menge.“

Pfankuch schreibt die folgende Gleichung für die Reaction

$$(C_6H_5COO)_2Ba + S = (C_6H_5C)_2 + BaSO_4.$$

Radziszewski und Sokolowski [2]) haben diese Reaction stu-

[1]) J. pr. Ch. 7 (1873) 111.
[2]) Ber. 7 (1874) 144.

dirt und bewiesen, dass die Einwirkung eine sehr complicirte ist und dass weder Tolan noch Bariumsulfat gebildet werden.

Sie bekamen Benzol, Benzoesäure, Diphenyl, Benzophenon und geringe Quantitäten einer hoch siedenden Mercaptanverbindung.

Durch Erhitzen von phenylessigsaurem Barium [1]) wird Stilben, ein Homologes des Tolans erhalten.

Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff entwickelten sich und der Retortenrückstand bestand aus Kohle und Bariumsulfid. Für den Verlauf der Reaction wird die folgende Gleichung angegeben:

$$(C_6H_5CH_2CO_2)_2Ba + S_2 = \begin{matrix} C_6H_5CH \\ | \\ C_6H_5CH \end{matrix} + BaS + H_2S + CO_2.$$

Diese Reaction findet weitere Erklärung durch die Versuche Radziszewski's [2]) über die Wirkung des Schwefels auf Dibenzyl, durch welche das Dibenzyl in Stilben übergeführt wurde, folgender Gleichung entsprechend:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ | \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} + S = \begin{matrix} C_6H_5CH \\ | \\ C_6H_5CH \end{matrix} + H_2S.$$

Durch Behandlung von essigsaurem Baryt mit Schwefel bekommt man nach Pfankuch [3]) ein Oel, welches beim Stehen zum grossen Theil erstarrt. Mitentstandenes Aceton wird durch Wasser entfernt und die Masse durch Erhitzen mit Blei oder Kupfer in zugeschmolzenen Röhren entschwefelt. Das reine Oel ist durch einen scharfen, lange anhaftenden Geruch ausgezeichnet. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel $(C_2H_3)_2$ übereinstimmen. Der Körper wird „Divinyl" genannt.

[1]) Ber. 6 (1873) 399; 7 (2874) 144.
[2]) Ber. 8 (1875) 758.
[3]) J. pr. Ch. 6 (1873) 111.

Schwefel und Chinaldin.

In der Hitze wirken Chinaldin [1]) und Schwefel auf einander und bilden unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung eine Reihe von Körpern, deren einer sich als schwefelfrei erwies.

Er liess sich aus heissem Alkohol in Krystallnadeln erhalten, welche bei 160°—162° schmolzen, basischen Charakter zeigten und bei 100° Wasser verloren.

Die Entstehung dieser Basis lässt sich wohl am ungezwungensten erklären, wenn man annimmt, dass der Schwefel hier ebenso wirkt, wie der Sauerstoff in den Weidel'schen Condensationen:

$$2C_{10}H_9N + S = C_{20}H_{16}N_2 + H_2S.$$

Das so entstehende Condensationsproduct hat demnach die Formel eines Dichinaldyls.

Schwefel und Phenylhydrazin.

Nach E. Fischer [2]) wird Phenylhydrazin durch Erhitzen mit Schwefel vollkommen zersetzt. Die flüchtigen Producte sind Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Benzol und Stickstoff.

In dem Rückstand bleibt viel Anilin und kleinere Quantitäten von Thiophenol, Benzolsulfid und Benzolbisulfid.

---

[1]) Ber. 21 (1888) 1827.
[2]) Ber. 10 (1877) 1334.

Experimenteller Theil.

Da das Thiodiphenylamin und Thio-β-Dinaphtylamin bekannt sind, war es von Interesse zu wissen, ob unter ähnlichen Bedingungen ein dazwischenliegendes Thiophenyl-β-Naphtylamin gebildet würde. Zu diesem Ende habe ich die folgenden Versuche unternommen.

Darstellung des Phenyl-β-Naphtylamins.

$$\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ C_{10} H_7 \end{matrix} \diagdown\!\diagup NH$$

Das Phenyl-β-Naphtylamin, dessen ich mich zu meinen ersten Versuchen bediente, habe ich nach dem Friedländerschen Verfahren [1]) gewonnen. Glasröhren, mit einer Mischung von 28.8 gr β-Naphtol, 37.2 gr Anilin und 22.2 gr geschmolzenem Calciumchlorid beschickt, wurden ca. 9 Stunden auf 280°—300° erhitzt.

Diese Substanzen entwickeln beim Mischen viel Wärme und das Gemenge wird bald fest, daher ist man genöthigt, sie vor dem Einschmelzen zu pulverisiren.

[1]) Ber. 16 (1883) 2077.

Wendet man ein etwas schlechteres β-Naphtol an, als das von Kahlbaum als käufliches Präparat, mit dem Schmelzpunkt 119°, bezogene, so bleibt die Mischung längere Zeit flüssig und kann sofort in Röhren eingegossen werden. Nach dem Abkühlen kann man die Röhren ohne Druck öffnen.

Das Reactionsprodukt lässt sich durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser von allem Calciumchlorid und unverändertem Anilin befreien.

Hierauf wird es etwa 1 bis 2 Stunden mit verdünnter Natronlauge im Sieden erhalten, welche freies Naphtol wegnimmt, zeigt nach dem Austrocknen und Schmelzen in einer Schale den Schmelzpunkt 107—108° und kann nun ohne weitere Reinigung verarbeitet werden.

Später habe ich ein sehr schönes, bei 108° schmelzendes Phenyl-β-Naphtylamin von dem Herrn Dr. Heinr. König in Leipzig fertig bezogen.

Einwirkung von Schwefel auf Phenyl-β-Naphtylamin.

Thiophenyl-β-Naphtylamin

$$S\begin{matrix}\diagup C_6H_4\diagdown \\ \diagdown C_{10}H_6\diagup\end{matrix}NH.$$

Schwefel wirkt auf Diphenylamin[1]) und β-Dinaphtylamin[2]) bei höherer Temperatur — wie bereits erwähnt — in der Weise ein, dass zwei Wasserstoffatome durch ein Schwefelatom ersetzt werden und Thiodiphenylamin resp. Thio-β-Dinaphtylamin gebildet wird.

Um das in der Mitte zwischen beiden liegende Thiophenyl-β-Naphtylamin zu bekommen, wurden Phenyl-β-Naphtyl-

[1]) Ber. 16 (1883) 2896.
[2]) Ber. 19 (1886) 2240.

amin und Schwefel im Verhältniss von 10 Theilen des ersteren und 3 Theilen des letzteren, d. h. zwei Atomen Schwefel auf ein Molekül des Amins, gut gemischt und in Retorten erhitzt.

Die Schwefelwasserstoffentwickelung ist eine sehr lebhafte, und sobald sie der Hauptsache nach beendigt ist, wird das Reactionsproduct der Destillation unterworfen.

Während der Destillation wird andauernd Schwefelwasserstoff entbunden und es bleibt immer sehr viel Kohle in der Retorte zurück, welche sich beim Schluss der Operation stark aufbläht.

Gleichviel, ob man mehr oder weniger langsam erhitzt, erhält man von dem hellgelben, bald erstarrenden Destillat immer nur wenige Procente des angewandten Amins.

Das Destillationsproduct besteht aus der erwarteten Thioverbindung, unverändertem Ausgangsmaterial und einer kleinen Quantität eines unangenehm scharf riechenden Oels.

Durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol gelangt man zu einem gelbgrünen Körper, welcher constant bei 177—178° schmilzt. Da sich später gezeigt hat, dass das Destilliren unvortheilhaft ist, so wurde die grösste Menge dieses Körpers in der folgenden Weise hergestellt. Man nimmt 100 gr Phenyl-β-Naphtylamin und 30 gr Schwefelblumen, bringt die Substanzen zusammen in einen ca. 250 cbcm fassenden Kolben und erwärmt sie in einem Oelbad etwa 12 Stunden lang auf 240—250°.

Der flüssige Kolbeninhalt wird in eine eiserne Schale eingegossen und der Abkühlung überlassen.

Die braungelbe, spröde Masse wird gepulvert, aus Benzol umkrystallisirt, abgesaugt und zwischen Fliespapier getrocknet.

Nach 5- bis 6facher Wiederholung dieser Operationen

schmilzt die Verbindung bei 177—178°. Das Kochen mit Kupferpulver, um noch freien Schwefel zu entfernen, bietet keinen Vortheil. — Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0.2296 gr Substanz gaben 0.6488 gr Kohlensäure und 0.0934 gr Wasser.

II. 0.2536 gr Substanz gaben 12.5 cbcm Stickstoff bei 761 mm Barometerstand und 18°.

III. 0.2518 gr Substanz gaben 0.1944 gr Bariumsulfat.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{16}H_{11}NS$	I.	II.	III.
C 77.11	77.05	—	—
H 4.42	4.53	—	—
N 5.62	—	5.81	—
S 12.85	—	—	12.75.

Es hat sich daher ein Thioamin, denen von Bernthsen und Ris entsprechend, gebildet, nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}NH + S_2 = S\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}NH + H_2S.$$

Das reine Thiophenyl-β-Naphtylamin ist eine schöne gelbgrüne Verbindung. Es löst sich ziemlich schwer in Aether und in Alkohol, selbst in absolutem; beide Lösungen zeigen grüne Fluorescenz.

In Benzol, zumal in heissem, ist der Körper leicht löslich, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff oder heissem Eisessig. Aceton, Anilin, Nitrobenzol und Phenol lösen ihn leicht auf, aus dem letztgenannten scheidet er sich während des Erkaltens in Nadeln wieder aus; in Ligroin dagegen ist er so gut wie unlöslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Thiophenyl-β-Naphtylamin leicht auf, die tief stahlblaue Farbe der Lösung verschwindet auf Zusatz von Wasser und dunkle Flocken schlagen sich nieder.

Diese Schwefelsäure-Reaction ist sehr empfindlich; Stäubchen des Körpers, welche kaum zu sehen sind, geben auf Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure eine tiefblaue Farbe. Rauchende Salzsäure nimmt selbst in der Siedehitze sehr wenig auf und die viel weniger tiefblaue Lösung entfärbt sich, sobald Wasser zugesetzt wird, ohne merkbare Trübung.

Salpetersäure löst es unter Zischen auf und auf Zusatz von Wasser fällt eine braune Nitroverbindung nieder. Setzt man Salpetersäure zu einer alkoholischen Lösung der Substanz, so entsteht eine tief blaugrüne Flüssigkeit, aus welcher sich bald schwarze Flocken abscheiden.

Das Thiophenyl-β-Naphtylamin oxydirt sich allmählich an der Luft, besonders wenn es noch nicht ganz rein ist; durch die verschiedenen Oxydationsmittel wird es augenblicklich in ähnlicher Weise verändert. So wird z. B. seine verdünnte alkoholische Lösung durch Bromwasser rothbraun gefärbt und gefällt; wenig Bromdampf ruft in sehr verdünnter Lösung eine grüne Färbung hervor.

Platinchlorid giebt einen braunen flockigen Niederschlag, Goldchlorid eine grüne Fällung.

Einwirkung von Jodmethyl auf den Schwefelkörper.

Methylthiophenyl-β-Naphtylamin

$$S\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_{10}H_6 \diagup\end{matrix}NCH_3$$

Erhitzt man Thiophenyl-β-Naphtylamin mit etwas mehr als der für das Verhältniss gleicher Moleküle berechneten Menge Jodmethyl unter Zusatz eines ein und einhalbmal so grossen Gewichts Methylalkohol mehrere (9—10) Stunden auf 100°, so enthalten die erkalteten Röhren schöne, lange, gelbe oder gelbgrüne Nadeln, die aus der heissen Methylalkohollösung ausgeschieden sind, und eine schwarze, ölige Masse, welche nach einiger Zeit an der Luft erstarrt; sie besteht aus dem grösstentheils unveränderten Ausgangsmaterial und unerquicklichen Harz.

Bei etwas höherer Temperatur verläuft die Reaction besser. Werden z. B. 15 gr des Thioamins, 9 gr Methyljodid und ca. 20 cbcm Methylalkohol 8 Stunden auf 100—115° erhitzt, so bekommt man eine Krystallmasse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 130—131° schmilzt. Die Ausbeute ist eine gute. Die Röhren zeigen beim Oeffnen erheblichen Druck und das sich entwickelnde Gas brennt mit grüner Jodflamme. Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben:

I. 0.1921 gr Substanz gaben 0.5437 gr Kohlensäure und 0.0899 gr Wasser.

II. 0.2511 gr Substanz gaben 11.7 cbcm Stickstoff bei 761 mm Barometerstand und 18.5°.

III. 0.2268 gr Substanz gaben 0.1983 gr Bariumsulfat.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{17}H_{13}NS$	I.	II.	III.
C 77.57	77.20	—	—
H 4.94	5.21	—	—
N 5.32	—	5.40.	—
S 12.17	—	—	12.01

Der in langen spröden Nadeln ausschiessende Körper wird von Aceton, Benzol oder Eisessig mit grüner Farbe leicht aufgelöst.

In Aether ist er ebenfalls etwas löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit schwach blauer Färbung auf. Wasser scheidet die Verbindung in grünen mikroskopischen Nadeln aus.

Concentrirte Salzsäure löst sie selbst bei längerem Sieden nicht auf.

Von rauchender Salpetersäure wird sie unter Zischen zu einer braunrothen Lösung aufgenommen. Setzt man Wasser hinzu, so fällt eine rothbraune Flockenmasse nieder, welche wahrscheinlich aus einer Nitroverbindung besteht.

Eine alkoholische Lösung wird durch Bromdämpfe tiefblau gefärbt, dann grün, und giebt mit Wasser einen flockigen Niederschlag.

Eisenchlorid zu einer alkoholischen Lösung zugesetzt, verursacht Ausscheidung einer Masse feiner Krystallnädelchen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Schwefelkörper.

Acetylthiophenyl-β-Naphtylamin

$$S\begin{matrix}\diagup C_6\ H_4 \diagdown \\ \diagdown C_{10}\ H_6 \diagup\end{matrix} NCO\ CH_3$$

Thiophenyl-β-Naphtylamin löst sich bei der Siedehitze in Essigsäureanhydrid leicht auf und nach einigen Stunden Siedens wird es nach folgender Gleichung in ein Acetylderivat übergeführt:

$$2\,S\begin{matrix}\diagup C_6\ H_4 \diagdown \\ \diagdown C_{10}\ H_6 \diagup\end{matrix} NH + (C_2H_3O)_2O = 2\,S\begin{matrix}\diagup C_6\ H_4 \diagdown \\ \diagdown C_{10}\ H_6 \diagup\end{matrix} NCOCH_3 + H_2O.$$

5 gr des Schwefelkörpers wurden mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid, etwa 10 cbcm, unter Rückflusskühler

7 Stunden gekocht. Das dunkelbraune Reactionsproduct wird auf dem Wasserbade eingedampft, gepulvert, mit Ligroin gerieben, filtrirt und mit Ligroin gewaschen.

Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton wird es rein erhalten. Die Analyse der getrockneten Verbindung bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung, d. h. es ist eine Acetylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms eingetreten.

I. 0.2524 gr Substanz gaben 0.6895 gr Kohlensäure und 0.0940 gr Wasser.

II. 0.3020 gr Substanz gaben 13.8 cbcm Stickstoff bei 761 mm Barometerstand und 29°.

III. 0.2418 gr Substanz gaben 0.1928 gr Bariumsulfat.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{18}H_{13}NSO$	I.	II.	III.
C 74.23	74.50	—	—
H 4.47	4.16	—	—
N 4.81	—	4.99	—
S 10.97	—	—	10.95
O 5.49	—	—	—

Die Substanz stellt perlmutterglänzende Schuppen dar, welche bei 133° schmelzen, sich leicht in Aceton, Benzol oder Chloroform, weniger leicht in Alkohol lösen und fast unlöslich in Ligroin sind.

In concentrirter Schwefelsäure werden sie mit schwach blauer Färbung gelöst. Die Farbe wird wohl von Spuren des Thiophenyl-β-Naphtylamins herrühren.

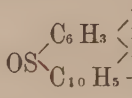
Versuch zur Darstellung einer Benzoylverbindung.

Benzoylchlorid wirkt heftig auf das Thioamin schon auf dem Wasserbad, unter Entwickelung von Salzsäure und Schwarz-

werden der Masse. Wiederholte Versuche durch Verdünnen mit Ligroin haben zu keinem günstigen Resultat geführt.

Wirkung der Salpetersäure auf den Schwefelkörper.

Dinitrophenyl-β-Naphtylaminsulfoxyd



Wie bereits angegeben, wirkt rauchende Salpetersäure sehr energisch auf Thiophenyl-β-Naphtylamin ein.

Das Amin in feingepulvertem Zustand wird langsam in unter 0° gekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen, löst sich mit erst dunkler blaugrüner Färbung auf und fällt nach einiger Zeit als schwarzgrüner Niederschlag heraus. Dieser Niederschlag löst sich in Nitrobenzol auf, konnte aber nicht in Krystallen abgeschieden werden; andere Lösungsmittel wirken auf ihn nicht ein. Er schmilzt nicht unter 300°.

Um ihn in reinem Zustand und womöglich krystallinisch zu bekommen, werden 2 gr des Amins in ein durch Wasser abgekühltes Gemisch von 100 cbcm rauchender Salpetersäure und 200 cbcm Eisessig langsam eingetragen; es tritt vollständige Lösung ein; nach mehrstündigem Stehen scheidet sich ein unter dem Mikroskop einheitlich aussehendes braunes Krystallpulver aus, welches mit Alkohol gewaschen wird bis alle Säure entfernt ist; als Lösungsmittel geeignet zeigten sich Nitrobenzol, alkoholische Natron- resp. Kalilauge oder concentrirte Salpetersäure, jedoch kommt die Verbindung nicht in Krystallen, sondern in unliebsamen Flocken heraus; deswegen wurde dieselbe getrocknet und ohne weiteres der Analyse unterworfen.

Diese gab folgende Zahlen:

I. 0.2035 gr Substanz gaben 0.3867 gr Kohlensäure und 0.0579 gr Wasser.

II. 0.2100 gr Substanz gaben 0.3974 gr Kohlensäure und 0.0662 gr Wasser.

III. 0.2003 gr Substanz gaben 20.15 cbcm Stickstoff bei 774 mm Barometerstand und 17°.

IV. 0.2079 gr Substanz gaben 0.1260 gr Bariumsulfat.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{16}H_9N_3SO_5$		I.	II.	III.	VI.
C	54.08	51.84	51.62	—	—
H	2.54	3.15	4.44	—	—
N	11.83	—	—	11.89	—
S	9.01	—	—	—	8.32
O	22.54	—	—	—	—

Der Körper wurde in Sauerstoffstrom (3 Stunden waren erforderlich) verbrannt.

Die Kohle setzt sich auf dem oberen Theile des Verbrennungsrohrs an und es ist sehr schwer, sie völlig zu oxydiren.

Man kann den Körper über 300° erhitzen, ohne ihn zu schmelzen. Mit Natronlauge oder Kalilauge wird er roth gefärbt und in Alkohol ist er jetzt löslich. Ammoniak wirkt nicht auf ihn ein.

Versuche eine niedriger nitrirte Verbindung zu bekommen sind nicht gelungen.

Einwirkung der Pikrinsäure auf den Schwefelkörper.

Pikrinsäure giebt mit Thio-β-Dinaphtylamin [1]) ein pikrinsaures Salz; aber Versuche auf das Thiophenyl-β-Naphtylamin

[1]) Ber. 19 (1887) 2240.

mit einer gesättigen sowohl wie mit einer verdünnten Lösung von Pikrinsäure einzuwirken, haben weder unter 0° noch in der Hitze zu einem erwünschten Ergebniss geführt, indem das Ausgangsmaterial theilweise unverändert blieb, die gebildete Menge Reactionsproduct eine schwarze harzige Masse darstellte.

Angewandt wurden auf 1 Molokül des Amins 1 resp. 2 Moleküle Säure.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Herrn Geheimrath Prof. A. W. von Hofmann während des Sommersemesters 1889 und des Wintersemesters 1889—90 in dem Privatlaboratorium desselben ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige und unausgesetzte Unterstützung, welche er mir bei meinem Studium stets zu Theil werden liess, an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

THESEN.

I.

Das Thallium ist nicht in die Gruppe der Alkalimetalle zu setzen.

II.

Die Valenz der Elemente ist nicht als constant zu betrachten.

III.

Angesichts der neuen Synthese der einfachsten Kohlenhydrate ist es wahrscheinlich, dass die künstliche Darstellung auch bei den Albuminkörpern gelingen wird.